

PUB-NO: JP02001049399A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001049399 A

TITLE: HIGH HARDNESS MARTENSITIC STAINLESS STEEL EXCELLENT IN PITTING CORROSION RESISTANCE

PUBN-DATE: February 20, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

UEHARA, TOSHIHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI METALS LTD

APPL-NO: JP11224275

APPL-DATE: August 6, 1999

INT-CL (IPC): C22C 38/00; C22C 38/42; C22C 38/58

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stainless steel excellent in pitting corrosion resistance by providing a stainless steel with a composition consisting of specific percentages of C, Si, Mn, Cr, Mo, W, N, Ni, and Cu and the balance Fe.

SOLUTION: The high hardness martensitic stainless steel has a composition which consists of, by weight, 0.40-0.60% C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, 11.0-18.0% Cr, Mo or Mo and W in amounts within the range satisfying $Mo + 1/2W = 1.0$ to 3.0%, 0.04-0.25% N, 0.1-2.5% Ni, 0.1-3.0% Cu, and the balance Fe and in which Ni and Cu satisfy inequality III and the value of A represented by equation I and the value of B represented by equation II are regulated to ≤ 10 and ≥ 20 , respectively. It is also preferable to add one or more elements among B, Mg, Ca, and Al to improve hot workability. By carrying out hardening at $1,000^{\circ}\text{C}$ and then low temperature tempering at 300°C or high temperature tempering at $400-500^{\circ}\text{C}$, the high hardness martensitic stainless steel having ≥ 58 HRC hardness can be obtained.

COPYRIGHT: (C)2001, JPO

(19)日本国特許庁（J P）(12)公開特許公報（A）(11)特許出願公開番号
特開2001－49399
（P2001－49399A）
(43)公開日 平成13年2月20日(2001.2.20)

(51)Int.Cl.⁷識別記号F Iテマコード*(参考)
C 2 2 C 38/003 0 2C 2 2 C 38/003 0 2 Z
38/42
38/5838/42
38/58

審査請求 未請求 請求項の数6 O L （全 9 頁）

(21)出願番号	特願平11－224275	(71)出願人	000005083 日立金属株式会社 東京都港区芝浦一丁目2番1号
(22)出願日	平成11年8月6日(1999.8.6)	(72)発明者	上原 利弘 島根県安来市安来町2107番地2 日立金属株式会社冶金研究所内

(54)【発明の名称】 耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼

(57)【要約】
【課題】 熱間加工性が良く、焼入れ焼戻し後に耐孔食性が良好で、かつ58HRC以上の高い硬さを得ることができるマルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。
【解決手段】 質量％にて、C：0.40％を越え0.60％以下、Si：2.0％以下、Mn：2.0％以下、Cr：11.0～18.0％、MoまたはMoとWの2種が、Mo+1／2Wで1.0％を超え3.0％以下、N：0.04～0.25％を含有し、Ni：0.1～2.5％およびCu：0.1～3.0％を含み、かつNiとCuの関係が（3）式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ（1）式で示されるA値が10以下、（2）式で示されるB値が20以上である耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にて、C：0.40%を越え0.60%以下、Si：2.0%以下、Mn：2.0%以下、Cr：11.0～18.0%、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N：0.04～0.25%を含有し、Ni：0.1*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni / Cu > 0.2 \quad \cdots (3)$$

【請求項2】 重量%にて、C：0.40%を越え0.50%以下、Si：2.0%以下、Mn：2.0%以下、Cr：12.0%～17.0%、MoまたはMoと*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni / Cu > 0.2 \quad \cdots (3)$$

【請求項3】 重量%にて、C：0.40%を越え0.60%以下、Si：2.0%以下、Mn：2.0%以下、Cr：11.0～18.0%、MoまたはMoとW★

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni / Cu > 0.2 \quad \cdots (3)$$

【請求項4】 請求項1乃至3の何れかに記載の鋼組成に、B、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以上を合計で0.10%以下含有する耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、焼入れ焼戻し後の硬さが58HRC以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が50mV (vs S.C.E)以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、大気中で使用され、水道水、雨水、結露等にさらされる可能性のあるねじ、

*～2.5%およびCu：0.1～3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

※Wの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N：0.05～0.20%を含有し、Ni 0.2を超え1.5%、およびCu：0.1～2.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

★の2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N：0.04～0.25%、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下、Ni：0.1～2.5%およびCu：0.1～3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

☆釘、ボルト、刃物、ばね、あるいはベアリング、耐圧部品、耐摩耗部品、各種冷間金型、プラスチック射出成形機部品等の、優れた耐食性と高い硬さが共に要求される用途に使用されるのに適した耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高い硬さが要求されるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね、ベアリング、耐圧部品、各種冷間金型等には、炭素を比較的多く含む炭素鋼や低合金鋼が一般に広く使用されている。しかし、これらは耐食性に寄与するCr等の合金量が少ないため、水道水、雨水、結露等の比較的腐食性の少ない水にさらされた場合においても容易に発錆し、外観上および強度上劣化するという問題があった。これに対して、耐食性の要求される用途にはステンレス鋼が使用される。しかし、SUS304、SUS316等に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性が良好であるが、かなりの強加工を行なっても硬さが43HRC程度までしかあがらないことから、高い硬さが要求される用途には不適當である。また、SUS430等に代表されるフェライト系ステンレス鋼は、硬さが非常に低く、高い硬さが要求される用途には不適當である。

【0003】一方、硬さの高いステンレス鋼としては、

マルテンサイト系ステンレス鋼が挙げられるが、自動車用、産業用に多用されている代表的な材料であるSUS410でも耐食性が不十分であること、および硬さもせいぜい42HRC前後であることから、耐食性、硬さともに十分とは言えない。硬さの非常に高いマルテンサイト系ステンレス鋼としてSUS440Cがあるが、これはC量が約1%と高いために58HRC以上の高い硬さが得られるものの、耐食性はステンレス鋼としては必ずしも良好とはいえない。また、ステンレス鋼は、発錆に対する抵抗は比較的大きいが、発錆が少なくても、孔食と呼ばれる局所的な孔状の腐食を起こすことがあり、高強度材ではこれが破壊の起点となり易い問題があった。この他、特開昭57-70265号には、高強度のマルテンサイト系ステンレス鋼が、また特開平6-264194号には、耐錆性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼およびドリリングタッピンねじが、特表平10-504354号に耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼が、それぞれ提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記、特開昭57-70265号で提案されているマルテンサイト系ステンレス鋼は、Cuを1.0~3.0%、Niを0.2%以下含み、また必要に応じてMoを0.5~3.0%添加するものである。しかし、この鋼は、Cuの含有量が多い反面、Niの添加量が少ないため、熱間加工性の点で必ずしも満足できない問題があった。さらに、組成の組合せによっては、デルタフェライトが形成され易く、この場合、耐孔食性が低下する問題もある。また、特開平6-264194号で提案されるマルテンサイト系ステンレス鋼は、Cuを含まないが、Moを比較的多く含有するものである。しかし、この鋼は、Cが0.13~0.20%と低く、58HRC以上の高い硬さが得られないという問題があった。このように、58HRC以上の高い硬さと良好な耐*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【0007】上記のうち、Cu添加は耐孔食性を向上させるため、できるだけ多く含有させることが望ましいが、Cuの添加量が多くなると熱間加工性が低下する問題が発生する。しかも、熱間加工性を低下させる元素であるMo、N等を含有する13~17%Cr系高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼においては、NiとCuをそれぞれ特定範囲内で共同添加すると共に、NiとCuの量比を $Ni/Cu > 0.2$ とすることで良好な耐食性が得られると同時に熱間加工性も大きく損なわない点が本発明の特徴の一つである。また、耐孔食性を大きく損*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

*食性を両立させることは非常に困難であった。

【0005】また、特表平10-504354号で提案されているマルテンサイト系ステンレス鋼は、Mo、Cu、Ni、N等が添加されており、良好な耐孔食性を有しているものの、Cが0.15%を超え0.40%以下、望ましくは0.20~0.35%と低めであり、58HRC以上の高硬度が得られにくいという問題があった。そこで、最近、熱間加工が容易で、かつ焼入れ焼戻し後に、良好な耐孔食性と高い硬さを兼備するマルテンサイト系ステンレス鋼が望まれていた。本発明の目的は、熱間加工性が良く、焼入れ焼戻し後に耐孔食性が良好で、かつ58HRC以上の高い硬さを得ることができるマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、Crを11.0~18.0%の範囲で含有する、いわゆる13~17%Cr系のマルテンサイト系ステンレス鋼について、58HRC以上の高い硬さと良好な耐孔食性を両立させるべく、鋭意検討を行なった。その結果、高い硬さを得るためにはC、Nを高めとすること、耐孔食性を高めるためには、Mo、Nを必須添加とした上でCuの添加が非常に有効であること、またMoを添加するとデルタフェライトが生成しやすくなり、耐孔食性および熱間加工性を低下させるため、有害なデルタフェライトの生成を抑制する目的で少量のNiを $Ni/Cu > 0.2$ の範囲を保ちながら添加すること、およびNの多量添加が必要であることを見出した。さらにデルタフェライトの抑制には、下記に示す(1)式で示されるCr当量に相当するA値を低く抑え、かつ耐孔食性を高めるには、下記に示す(2)式に示されるB値を高くするように合金元素のバランスを適性化することが本発明の特徴の一つである。

*なうことなく、58HRC以上の高い硬さを得るには、C量をやや高めの適正量に調整した上でNを多量に添加することが本発明の他の特徴である。

【0008】すなわち、本発明の第1発明は、重量%にて、C:0.40%を越え0.60%以下、Si:2.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:11.0~18.0%、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N:0.04~0.25%を含有し、Ni:0.1~2.5%およびCu:0.1~3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni / Cu > 0.2 \quad \cdots \cdots (3)$$

【0009】また第2発明は、重量%にて、C: 0.40%を越え0.50%以下、Si: 2.0%以下、Mn: 2.0%以下、Cr: 12.0%~17.0%、M*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni / Cu > 0.2 \quad \cdots \cdots (3)$$

【0010】第3発明は、重量%にて、C: 0.40%を越え0.60%以下、Si: 2.0%以下、Mn: 2.0%以下、Cr: 11.0~18.0%、Moまた*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni / Cu > 0.2 \quad \cdots \cdots (3)$$

【0011】なお、上記の第1乃至第3発明のステンレス鋼の鋼組成には、必要に応じてB、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以上を合計で0.10%以下で、さらに焼入れ焼戻し後の強度を高める目的からは5%以下のC₀を含有させることができる。上記組成の本発明鋼は、焼入れ焼戻し後の硬さが58HRC以上であること、また30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位V_{c'}100が50mV (vs S.C.E) 以上であることが好ましく、本発明の上記の新規な組成範囲によって、この特性が達成できる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明鋼の各元素の作用について述べる。Cは、13~17%Cr系ステンレス鋼の焼入れ後にマルテンサイト組織を得るために必要である。また、Cは炭化物生成元素と結び付いて炭化物を形成し、さらに一部はマルテンサイト基地中に固溶することで硬さを高めるのに有効な元素であるが、0.60%を越えて添加するとCrの炭化物を多く形成し過ぎ、基地のCr量を減少させて耐食性を劣化させる原因になる。一方、0.40%未満では十分な硬さが得られにくいことから、Cの含有量を0.40%を越え0.60%以下とした。望ましいCの範囲は、0.40を超え0.50%である。

【0013】Si、Mnは、脱酸のために少量添加する★50

* oまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N: 0.05~0.20%を含有し、Ni: 0.2を超え1.5%以下、およびCu: 0.1~2.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

※はMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N: 0.04~0.25%、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下、Ni: 0.1~2.5%およびCu: 0.1~3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

★が、2.0%を越えて添加してもより一層の向上効果がみられないことから、いずれも2.0%以下とした。また、Siはフェライトを生成しやすい元素であり、一方Mnはオーステナイトを生成しやすい元素であり、少量であっても基地の組織に多少影響を及ぼすので、望ましくは、いずれも1.0%以下がよい。

【0014】Niは、デルタフェライトの生成を抑制して耐孔食性を高める。しかし、0.1%未満では、十分な効果が得られず、一方2.5%を越えて添加するとマルテンサイト変態点が低下しすぎ、焼入れ後に完全なマルテンサイト組織が得られにくくなるので、0.1~2.5%とした。望ましいNiの範囲は、0.2%を越え1.5%以下である。また、Niは、Cu添加による熱間加工性の低下を防止するのに有効な元素であるのでCuの添加量に応じて添加する。Cuの他に熱間加工性を低下させるMoやNなどの元素を含有する本発明の13~17%Cr系高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼においては、とりわけNi/Cuの値を0.2を越え、望ましくは0.3以上に規制することが望ましい。

【0015】Crは、不動態皮膜を形成することで耐食性、特に耐孔食性を高める効果を有する重要な元素である。11.0%より少ないと十分な耐食性が得られず、一方、18.0%を越えて添加するとデルタフェライトを生成し、耐孔食性および熱間加工性を劣化させるので、11.0~18.0%とした。望ましいCrの範囲は、12.0~17.0%である。Moは、不動態皮膜を強化することによって耐孔食性を高めるのに非常に有効な元素であり、本発明鋼に必須添加される。WもMoと同様、耐孔食性を高めるのに有効であるが、W単独ではその効果は小さく、Wを添加する場合は、Moの一部

を当量のW ($1/2$ Wが当量のMoに相当)で置換する形で添加するのが望ましい。Mo単独、またはMoとWの両方が $Mo + 1/2W$ で1.0%以下では耐孔食性が劣化し、一方、3.0%を越えて添加するとデルタフェライトを生成し、逆に耐孔食性を劣化させるだけでなく、熱間加工性も劣化させるので、1.0%を超え3.0%以下とした。望ましくは、1.5~2.5%である。

【0016】Cuは、Cr、Mo、Nを含む鋼に添加すると耐孔食性を大幅に高めるのに非常に有効な元素であるが、0.1%より少ないと十分な効果が得られず、一方、3.0%を超えて添加すると熱間加工性を害することから、0.1~3.0%とした。望ましいCuの範囲は0.1~2.0%である。なお、より安定した熱間加工性を得るためには、Niの限定理由のところで述べたように、NiとCuの関係が $Ni/Cu > 0.2$ 、望ましくは0.3以上に制限することがより望ましい。

【0017】Nは、マルテンサイト基地中に固溶して焼入れ後の硬さを高めるとともに、耐孔食性を高めるのに非常に有効な元素である。また、デルタフェライトの生成を抑制する効果も大きく、Niのような高価な合金元素を節約して、Niの代わりにNを添加することでデルタフェライトの生成を抑制し、安価に材料を製造するのにも有効である。0.04%より少ないと十分な効果が得られず、一方、0.25%を越えて添加すると、鋼塊の健全性を害して製造性を劣化させることから、0.04%~0.25%とした。望ましいNの範囲は、0.05~0.20%である。

【0018】V、Ti、Nbは一次炭化物を形成することで結晶粒を微細化して硬さおよび延性を向上させるのに有効な元素であり、1種または2種以上を必要に応じて添加する。これらのうち、1種または2種以上が合計で、0.25%を越えて添加すると粗大な一次炭化物を形成し、冷間加工性を害することから1種または2種以上を合計で0.25%以下とするのがよい。

【0019】B、Mg、Ca、Alは、必ずしも添加する必要はないが、酸化物、硫化物を形成することで、結晶粒界に偏析するS、Oを低減し、熱間加工性を向上させるのに有効であり、1種または2種以上を必要に応じて添加する。B、Mg、Ca、Alのうちの1種または2種以上が合計で、0.10%を越えて添加してもより一層の向上効果が得られず、逆に清浄度を低下させて熱間および冷間加工性を害するので、B、Mg、Ca、Alのうちの1種または2種以上を合計で、0.10%以下とするのがよい。

【0020】さらに上記に述べた合金元素は、個々の成分範囲を満足するだけでなく、良好な耐孔食性を得るためには、本発明鋼において規定した式を満足する必要がある。(1)式に示すA値は、本発明鋼のCr当量を示しており、この式のA値の大小がデルタフェライトの生

成し易さを左右する重要な指標である。A値は、フェライトを生成しやすい元素であるCr、Si、Mo、W、V、Ti、Nbの重量%に各元素の効果に応じて実験から求めたそれぞれの係数を付した値から、オーステナイトを生成しやすい元素であるC、Mn、Ni、Cu、Nの重量%に各元素の効果に応じてそれぞれ係数を付した値を引いたものである。実験の結果、本発明鋼では、このA値が10を越えるとデルタフェライトを生成し、耐孔食性が大きく低下するだけでなく、熱間加工性、焼入れ後の硬さもやや低下することから、(1)式に示すA値を10以下とした。

【0021】(2)式に示すB値は、本発明鋼の耐孔食性を左右する重要な指標であり、耐孔食性を直接的に向上させる元素であるCr、Mo、W、Cu、Nの重量%に各元素の効果の寄与の程度を実験的に求めた係数を付した値の和で示している。本発明鋼では、このB値が20より小さいと、良好な耐孔食性が得られないので、(2)式に示すB値を20以上とした。上記元素の他、重量%で5%以下のCoを本発明鋼に添加してもよい。Coは基地中に固溶して焼入れ焼戻し後の強度を高める効果を有するが、Coは高価な元素であるので多量の添加は必要でない。また、不純物元素であるP、Sについては、通常の溶解工程で混入するレベルなら問題ないので特に規定はしないが、耐孔食性の点からは低い方が望ましい。

【0022】次に本発明鋼の特性値の限定理由について述べる。本発明鋼は、適切な焼入れ焼戻しを行なうことによって、SUS304の冷間加工材やSUS410の焼入れ焼戻し材よりも高い硬さを得ることができる。特に、本発明鋼をねじ、釘、ボルト、刃物、ばね、ベアリング、耐圧部品、金型等に使用する場合には、その性能を十分発揮させるために、58HRC以上が必要であるが、本発明鋼では約1000℃以上からの焼入れ後、約300℃以下の低温焼戻しか、または約400~500℃の高温焼戻しを行なうことによって、58HRC以上を得ることができる。

【0023】また、耐食性を重視する場合には、できるだけ未固溶炭化物を残留させないことが有効であり、そのため組成に応じて未固溶炭化物を減少させるべく焼入れ温度を高めにすることが望ましい。また、焼入れ温度を高くすると、残留オーステナイトが残存しやすくなるため、残留オーステナイトを減少させるべく、焼入れ後にサブゼロ処理を行うことが望ましい。但し、ねじ、釘、ボルト等で耐遅れ破壊性が重視される場合は、適正な焼戻し温度を選ぶことによって硬さを低くすることも可能である。

【0024】本発明鋼は、適切な焼入れ焼戻しを行なうことによって、高い硬さを維持しつつ、良好な耐孔食性を得ることができる。耐孔食性の優劣を表す1つの指標として孔食電位が挙げられるが、大気中で使用され、比

較的緩やかな腐食環境にさらされる可能性のある部材、部品、工具等にも良好な耐孔食性を示すためには、30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が50mV(vs S.C.E)以上が必要である。ここで孔食とは、鋼の表面に所々に点状に小さな孔を形成する腐食形態であり、ステンレス鋼においてよく見られる腐食の一種である。この孔食が発生すると見栄えが悪くなるだけでなく、その孔を起点として破壊に至る場合がある。なお、孔食電位は、電気化学的な腐食評価試験法として、JIS G0577に規定される測定方法に従って測定し、電流密度が $100\mu A/cm$ となるときの電位 $V_{c'100}$ として求める方法である。

【0025】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。表1に示す化学成分をもつ鋼を真空溶解によって溶解し、10kgの鋼塊を得た。ここで、鋼No. 1～13は組成、A値、B値、Ni/Cu比がいずれも本発明の限定範囲内にある本発明鋼であり、鋼No. 21～26は組成、A値、B値、Ni/Cu比の何れか、またはい*

*くつかが本発明の限定範囲からはずれた比較鋼である。これらの鋼を熱間加工によって30mm角の棒材にし、860℃に加熱後、炉冷の焼なましを行なった。さらに1050～1100℃に加熱し1時間保持後油冷の焼入れを行なった後、-75℃で2h保持のサブゼロ処理を行い、さらに150℃で2時間の焼戻しを行なった。

【0026】硬さは、焼なまし後についてはビッカース硬度計で、また焼入れ焼戻し後についてはロックウェル硬度計で測定した。また、耐孔食性についてはJIS G0577に準じて脱気した30℃の3.5%塩水中で測定し、電流密度が $100\mu A/cm$ となるときの電位 $V_{c'100}$ を孔食電位として求めた。また、熱間加工性は、熱間加工時に表面部や角部に疵が多発したものは×印を、疵がわずかではあるが発生したものは△印を、また疵が発生しなかったものは○印を付して評価し、その結果を表2に示す。

【0027】

【表1】

鋼No.	化学組成 (wt%)																	A値	B値	Ni/Cu	備考
	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	Cu	N	V	Ti	Nb	B	Mg	Ca	Al	Fe				
1	0.44	0.37	0.46	0.51	16.2	-	2.03	0.53	0.113	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	1.53	26.82	0.96	本発明鋼
2	0.48	0.58	0.45	0.67	15.9	-	1.97	0.69	0.137	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-1.01	27.20	0.97	本発明鋼
3	0.41	0.61	0.78	0.36	15.4	-	1.55	0.87	0.098	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	1.18	24.33	0.41	本発明鋼
4	0.53	0.24	0.63	0.54	17.1	-	1.86	1.54	0.124	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-5.44	28.50	0.35	本発明鋼
5	0.45	0.46	0.59	1.43	16.6	0.1	2.14	0.59	0.153	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-2.55	29.01	2.42	本発明鋼
6	0.46	0.32	0.51	1.98	16.3	-	1.87	0.56	0.141	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-6.99	27.26	3.54	本発明鋼
7	0.42	0.54	0.57	0.61	15.7	-	2.12	0.57	0.127	0.05	-	-	-	-	-	-	Bal.	3.29	27.08	1.07	本発明鋼
8	0.47	0.41	0.52	0.57	14.9	-	2.31	0.69	0.174	-	0.02	-	-	-	-	-	Bal.	-1.92	28.43	0.83	本発明鋼
9	0.43	0.54	0.36	0.74	16.1	-	2.01	0.66	0.115	-	-	0.04	-	-	-	-	Bal.	1.93	26.84	1.12	本発明鋼
10	0.44	0.29	0.83	0.45	16.2	-	1.99	0.7	0.161	-	-	-	0.0011	-	-	-	Bal.	-1.39	28.30	0.64	本発明鋼
11	0.45	0.54	0.61	0.53	15.9	0.2	1.84	0.48	0.133	-	-	-	-	0.0006	-	-	Bal.	0.61	26.77	1.10	本発明鋼
12	0.52	0.46	0.49	0.89	16.7	-	2.26	0.96	0.147	-	-	-	-	-	0.0007	-	Bal.	-3.17	29.53	0.93	本発明鋼
13	0.49	0.57	0.52	0.55	16.2	-	2.07	0.58	0.114	-	-	-	-	-	-	0.01	Bal.	0.48	27.03	0.95	本発明鋼
21	0.98	0.31	0.45	0.12	16.7	-	0.33	0.01	0.031	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-21.65	18.73	12.00	比較鋼
22	0.24	0.41	0.57	0.32	13.4	-	2.03	0.43	0.067	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	9.09	22.54	0.74	比較鋼
23	0.43	0.47	0.62	0.21	20.6	-	2.41	0.41	0.087	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	10.35	31.57	0.51	比較鋼
24	0.41	0.53	0.59	0.34	9.4	-	1.83	0.63	0.103	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-3.39	19.16	0.54	比較鋼
25	0.43	0.39	0.27	0.49	14.6	-	0.21	0.62	0.125	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-6.91	19.66	0.79	比較鋼
26	0.48	0.68	0.45	0.67	16.3	-	4.60	0.33	0.111	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	12.01	35.14	2.03	比較鋼

【0028】

※ ※【表2】

鋼No.	焼入れ温度(℃)	焼戻し温度(℃)	焼入れ焼戻し硬さ HRC	孔食電位 $V_{c'100}$ (mV vs SCE)	備考
1	1100	150	59.2	102	本発明鋼
2	1100	150	59.8	94	本発明鋼
3	1100	150	58.6	83	本発明鋼
4	1100	150	59.5	106	本発明鋼
5	1100	150	59.3	103	本発明鋼
6	1100	150	59.4	104	本発明鋼
7	1100	150	59.1	91	本発明鋼
8	1100	150	59.4	99	本発明鋼
9	1100	150	59.0	90	本発明鋼
10	1100	150	59.2	95	本発明鋼
11	1100	150	59.4	108	本発明鋼
12	1100	150	59.9	105	本発明鋼
13	1100	150	59.3	94	本発明鋼
21	1050	150	58.7	12	比較鋼
22	1050	150	56.1	187	比較鋼
23	1100	150	55.8	23	比較鋼
24	1100	150	58.6	4	比較鋼
25	1100	150	58.1	16	比較鋼
26	1050	150	54.4	5	比較鋼

【0029】表2からわかるように、本発明鋼No. 1～13はいずれも焼入れ焼戻し硬さがHRC58以上と高く、また孔食電位 $V_{c'100}$ も50mV(vs S.C. ★50

★E)以上の高い値を示しており、良好な耐孔食性と高硬度を兼備していることがわかる。これに対して、組成、A値、B値、Ni/Cu比の何れか一つ以上が本発明に

11

規定した範囲から外れる比較鋼No. 21～26は、焼入れ焼戻し硬さ、孔食電位の何れかまたは両方の特性が本発明鋼に比べて悪いことがわかる。特にA値、B値の何れかが外れる比較鋼No. 21、23～26は孔食電位が低い値となっており、耐孔食性が不十分である。また、C量の低い比較鋼No. 22は、硬さが低く、また、A値が10より大きい比較鋼No. 23、26も硬さが低くなっている。

【0030】

12

【発明の効果】以上説明したように、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、熱間加工性が良好で、焼入れ焼戻し後の耐孔食性に優れ、かつ特に高硬度を有する。本発明鋼はこれらの3つの特性を組み合わせることも兼ね備えることもできる。したがって、大気中で使用される、ねじ、釘、ボルト、刃物、ばね、ベアリング、耐圧部品、各種冷間金型等の部品、部材、工具等に用いられれば、安価で、かつ信頼性および寿命を大幅に向上でき、工業上顕著な効果を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成12年2月3日(2000.2.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量%にて、C:0.40%を越え0.60%以下、Si:2.0%以下、Mn:2.0%以

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \quad \cdots \cdots (3)$$

【請求項2】 質量%にて、C:0.40%を越え0.50%以下、Si:2.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:12.0%～17.0%、MoまたはMoと

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \quad \cdots \cdots (3)$$

【請求項3】 質量%にて、C:0.40%を越え0.60%以下、Si:2.0%以下、Mn:2.0%以下、Cr:11.0～18.0%、MoまたはMoとW

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \quad \cdots \cdots (3)$$

【請求項4】 請求項1乃至3の何れかに記載の鋼組成に、B、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以上を

下、Cr:11.0～18.0%、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N:0.04～0.25%を含有し、Ni:0.1～2.5%およびCu:0.1～3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

Wの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N:0.05～0.20%を含有し、Ni:0.2を超え1.5%、およびCu:0.1～2.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

の2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N:0.04～0.25%、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下、Ni:0.1～2.5%およびCu:0.1～3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

合計で0.10%以下含有する耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項5】 請求項1乃至4の何れかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、焼入れ焼戻し後の硬さが58HRC以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項6】 請求項1乃至5の何れかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、30℃の脱気3.5

%塩水中での孔食電位 V_c '100が50mV (vs S.C.E)以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】また第2発明は、質量%にて、C:0.40%を越え0.50%以下、Si:2.0%以下、M

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \cdots \cdots (3)$$

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】第3発明は、質量%にて、C:0.40%

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \cdots \cdots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \cdots \cdots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu > 0.2 \cdots \cdots (3)$$

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】さらに上記に述べた合金元素は、個々の成分範囲を満足するだけでなく、良好な耐孔食性を得るためには、本発明鋼において規定した式を満足する必要がある。(1)式に示すA値は、本発明鋼のCr当量を示しており、この式のA値の大小がデルタフェライトの生成し易さを左右する重要な指標である。A値は、フェライトを生成しやすい元素であるCr、Si、Mo、W、V、Ti、Nbの質量%に各元素の効果に応じて実験から求めたそれぞれの係数を付した値から、オーステナイトを生成しやすい元素であるC、Mn、Ni、Cu、Nの重量%に各元素の効果に応じてそれぞれ係数を付した値を引いたものである。実験の結果、本発明鋼では、このA値が10を越えるとデルタフェライトを生成し、耐孔食性が大きく低下するだけでなく、熱間加工性、焼入れ後の硬さもやや低下することから、(1)式に示すA

n:2.0%以下、Cr:12.0%~17.0%、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0%を超え3.0%以下、N:0.05~0.20%を含有し、Ni:0.2を超え1.5%以下、およびCu:0.1~2.0%を含み、かつNiとCuの関係が

(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、

(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

を越え0.60%以下、Si:2.0%以下、Mn:

2.0%以下、Cr:11.0~18.0%、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0%を超え

3.0%以下、N:0.04~0.25%、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下、Ni:0.1~2.5%およびCu:0.1~3.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

値を10以下とした。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】(2)式に示すB値は、本発明鋼の耐孔食性を左右する重要な指標であり、耐孔食性を直接的に向上させる元素であるCr、Mo、W、Cu、Nの質量%に各元素の効果の寄与の程度を実験的に求めた係数を付した値の和で示している。本発明鋼では、このB値が20より小さいと、良好な耐孔食性が得られないので、(2)式に示すB値を20以上とした。上記元素の他、重量%で5%以下のCoを本発明鋼に添加してもよい。Coは基地中に固溶して焼入れ焼戻し後の強度を高める効果を有するが、Coは高価な元素であるので多量の添加は必要でない。また、不純物元素であるP、Sについては、通常の溶解工程で混入するレベルなら問題ないので特に規定はしないが、耐孔食性の点からは低い方が望ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】

【表1】

鋼	化学組成 (mass%)																	A値	B値	Ni/Cu	備考
No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Mo	Cu	N	V	Ti	Nb	B	Mg	Ca	Al	Fe				
1	0.44	0.37	0.46	0.51	16.2	-	2.03	0.53	0.113	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	1.53	26.82	0.96	本発明鋼
2	0.48	0.58	0.45	0.67	15.9	-	1.97	0.69	0.137	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-1.01	27.20	0.97	本発明鋼
3	0.41	0.61	0.78	0.36	15.4	-	1.55	0.87	0.098	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	1.18	24.33	0.41	本発明鋼
4	0.53	0.24	0.63	0.54	17.1	-	1.86	1.54	0.124	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-5.44	28.50	0.35	本発明鋼
5	0.45	0.46	0.59	1.43	16.6	0.1	2.14	0.59	0.153	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-2.55	29.01	2.42	本発明鋼
6	0.46	0.32	0.51	1.98	16.3	-	1.87	0.56	0.141	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-6.99	27.26	3.54	本発明鋼
7	0.42	0.64	0.57	0.61	15.7	-	2.12	0.57	0.127	0.05	-	-	-	-	-	-	Bal.	3.29	27.08	1.07	本発明鋼
8	0.47	0.41	0.52	0.57	14.9	-	2.31	0.69	0.174	-	0.02	-	-	-	-	-	Bal.	-1.92	28.43	0.83	本発明鋼
9	0.43	0.54	0.36	0.74	16.1	-	2.01	0.86	0.115	-	-	0.04	-	-	-	-	Bal.	1.93	26.84	1.12	本発明鋼
10	0.44	0.29	0.83	0.45	16.2	-	1.99	0.7	0.161	-	-	-	0.0011	-	-	-	Bal.	-1.39	28.30	0.64	本発明鋼
11	0.45	0.54	0.61	0.53	15.9	0.2	1.84	0.48	0.133	-	-	-	-	0.0006	-	-	Bal.	0.61	26.77	1.10	本発明鋼
12	0.52	0.46	0.49	0.89	16.7	-	2.26	0.96	0.147	-	-	-	-	-	0.0007	-	Bal.	-3.17	29.53	0.93	本発明鋼
13	0.49	0.57	0.52	0.55	16.2	-	2.07	0.58	0.114	-	-	-	-	-	-	0.01	Bal.	0.48	27.03	0.95	本発明鋼
21	0.98	0.31	0.45	0.12	18.7	-	0.33	0.01	0.031	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-21.65	18.73	12.00	比較鋼
22	0.24	0.41	0.57	0.32	13.4	-	2.03	0.43	0.067	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	9.09	22.54	0.74	比較鋼
23	0.43	0.47	0.62	0.21	20.6	-	2.41	0.41	0.087	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	10.35	31.57	0.51	比較鋼
24	0.41	0.53	0.59	0.34	9.4	-	1.83	0.63	0.103	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-3.39	19.16	0.54	比較鋼
25	0.43	0.39	0.27	0.49	14.6	-	0.21	0.62	0.125	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	-6.91	19.66	0.79	比較鋼
26	0.48	0.68	0.45	0.67	16.3	-	4.60	0.33	0.111	-	-	-	-	-	-	-	Bal.	12.01	35.14	2.03	比較鋼